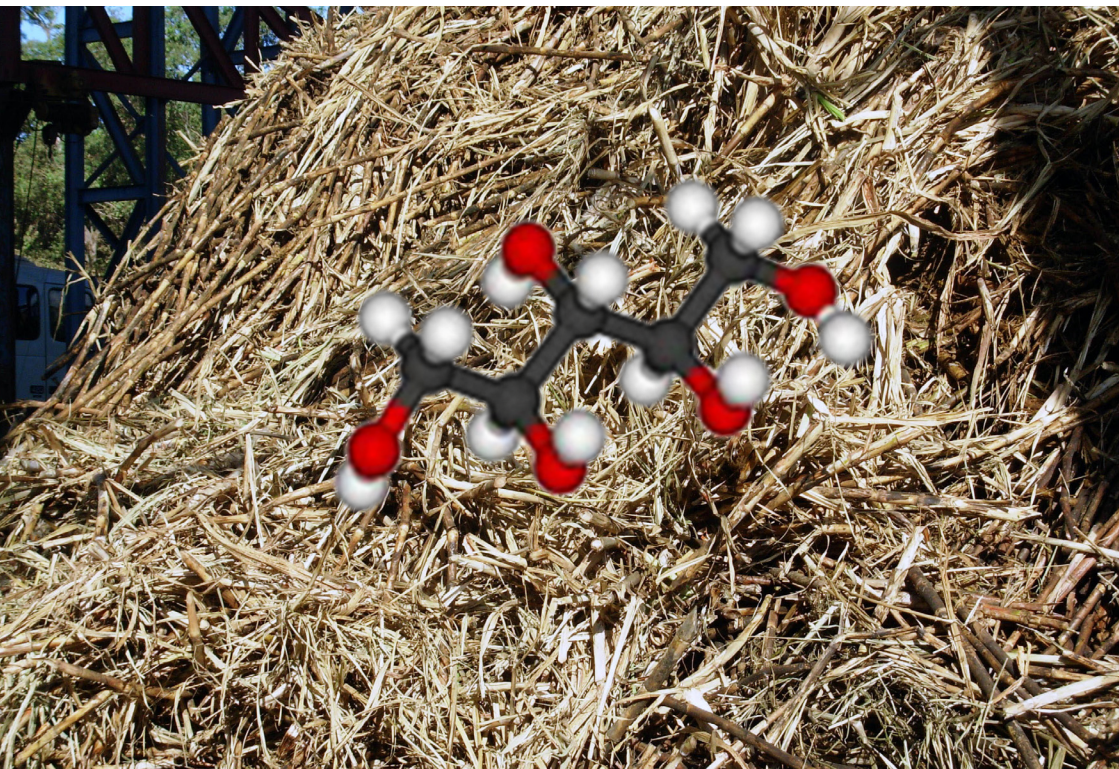


**Hidrogenação Seletiva de
D-xilose a Xilitol Utilizando
Catalisadores de Paládio
Suportados em Compósito
Nanoestruturado de Carbono**



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroenergia

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 04

Hidrogenação Seletiva de D-xilose a Xilitol Utilizando Catalisadores de Paládio Suportados em Compósito Nanoestuturado de Carbono

Sílvio Vaz Jr.
Paulo Marcos Donate
Wesley Romário da Silva
Danielle Kimie Kikuchi
Vitor Santos de Souza

Disponível no endereço eletrônico: <http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº.

Ed. Embrapa Agroenergia.

Caixa Postal 40315.

CEP 70770-901, Brasília, DF.

Fone: + 55 (61) 3448-158

Fax: + 55(61)3448-1589

www.embrapa.br

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Comitê Local de Publicações

Presidente: *Alexandre Alonso Alves*

Secretária-executiva: *Marcia Mitiko O. Esquiagola*

Membros: *André Pereira Leão*

Bruno Galvéas Laviola

Emerson Leo Schultz

Luciane Chedid Melo Borges

Maria Iara Pereira Machado

Patrícia Verardi Abdelnour

Rosana Falcão

Sílvia Belém Gonçalves

Supervisão editorial e revisão de texto

Luciane Chedid Melo Borges

Normalização bibliográfica

Maria Iara Pereira Machado

Editoração eletrônica

Maria Goreti Braga dos Santos

Foto da capa

Sílvio Vaz Jr. (bagaço de cana-de-açúcar e molécula de xilitol).

1ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroenergia

Hidrogenação seletiva de D-xilose a xilitol utilizando catalisadores de paládio suportados em compósito nanoestruturado de carbono / Sílvio Vaz Jr. et al. – Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2017.

25 p. : (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177-0395, 4)

1. Química renovável. 2. Xilose. 3. Xilitol. 4. hidrogenação catalítica. 5. Nanotubo de carbono. I. Vaz Junior, Sílvio. II. Série.

662.88 – CDD 22

© Embrapa 2017

Sumário

Resumo	5
Abstract.....	7
Introdução.....	8
Objetivo	11
Parte experimental.....	11
Discussão dos Resultados	14
Conclusões.....	20
Agradecimentos	21
Referências	22

Hidrogenação Seletiva de D-xilose a Xilitol Utilizando Catalisadores de Paládio Suportados em Compósito Nanoestruturado de Carbono

*Sílvio Vaz Jr.*¹

*Paulo Marcos Donate*²

*Wesley Romário da Silva*³

*Danielle Kimie Kikuchi*⁴

*Vitor Santos de Souza*⁵

Resumo

Neste boletim, é descrito um método de preparação de catalisadores nanoestruturados de carbono impregnados com paládio (Pd/NTC-CA) e a avaliação de sua atividade catalítica na reação de hidrogenação da D-xilose, obtida do bagaço de cana-de-açúcar, a xilitol. Verificou-se que um catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA, preparado por esse método, exibiu uma boa atividade catalítica para a hidrogenação seletiva da D-xilose, convertendo a maioria do substrato (80%) após 3 horas de reação a 150 °C, para produzir xilitol com boa seletividade (85%). Esses

¹ Químico, doutor em Química Analítica, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

² Químico, doutor em Química Orgânica, professor associado do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP-USP), Ribeirão Preto, SP.

³ Químico, mestre em Química Orgânica pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP-USP), Ribeirão Preto, SP.

⁴ Estudante de graduação em Química Tecnológica, Biotecnologia e Agroindústria, estagiária do Laboratório de Síntese Orgânica do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP-USP), Ribeirão Preto, SP.

⁵ Estudante de graduação em Química, estagiário do Laboratório de Síntese Orgânica do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP-USP), Ribeirão Preto, SP.

resultados indicam um futuro promissor para esse tipo de catalisador, que poderá substituir futuramente os catalisadores utilizados industrialmente para realizar a hidrogenação da D-xilose a xilitol.

Termos para indexação: química renovável, xilose, xilitol, hidrogenação catalítica, nanotubo de carbono.

Selective Hydrogenation of D-xylose to Xylitol Using Palladium Catalysts Supported in Nanostructured Carbon Composites

Abstract

In this report is described a method of preparing palladium impregnated carbon nanostructured materials (Pd/CNT-AC) and evaluating their catalytic activity in the D-xylose hydrogenation reaction, which can be obtained from sugarcane bagasse, into xylitol. It was found that a 4.9% Pd/CNT-AC catalyst, prepared by this method, showed good catalytic activity for the selective hydrogenation of D-xylose, converting most of the substrate (80%) after 3 hours of reaction at 150 °C to produce xylitol with good selectivity (85%). These results indicate a promising future for this kind of catalyst, which may in the future replace the catalysts used industrially to carry out the hydrogenation of D-xylose to xylitol.

Index terms: *renewable chemistry, xylose, xylitol, catalytic hydrogenation, carbon nanotube.*

Introdução

Atualmente, existe um grande interesse na conversão de carboidratos derivados da biomassa em moléculas úteis como blocos de construção de compostos mais complexos (CAVANI et al., 2016; CLARK; DESWARTE, 2008), porque esses compostos podem ser transformados em uma variedade de produtos químicos com alto valor agregado (GEBORS et al., 2011; PALKOVITS et al., 2011; YAMAGUCHI et al., 2011). Geralmente, essas moléculas mais simples são obtidas por desidratação de carboidratos (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2012). De acordo com o Departamento de Energia dos EUA, 2004, uma das dez principais moléculas da plataforma química (WERPY; PETERSEN, 2004; GALLEZOT, 2012) é o xilitol, um substituto do açúcar com capacidade adoçante muito maior do que a sacarose, que possui inúmeras aplicações nas áreas de alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e indústrias de resinas sintéticas (MIKKOLA; SALMI, 2001). Além disso, como o xilitol é um material de partida útil para a síntese de diversos outros produtos químicos, a sua produção industrial deve aumentar futuramente (RAFIQL; SAKINAH, 2013).

Embora o xilitol seja produzido geralmente a partir de carboidratos derivados da biomassa (BAUDEL et al., 2005; PARAJO et al., 1998), a produção de xilitol por hidrogenação catalítica da xilose (um aldeído com cinco átomos de carbonos obtido a partir de hemicelulose), que é o principal componente da hemicelulose, é essencial do ponto de vista comercial para uma produção em grande escala (Figura 1). Ademais, esta é uma excelente oportunidade de desenvolvimento de novos usos para a xilose advinda do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar na indústria química.

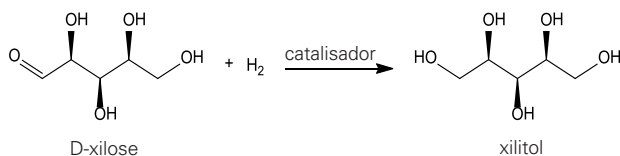


Figura 1. Hidrogenação catalítica da D-xilose a xilitol.

A hidrogenação da xilose a xilitol é convencionalmente realizada em reator de batelada, usando níquel Raney como catalisador (VAN GORP et al., 1999), ou em reatores contínuos, usando catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com reciclagem de solventes e reagentes (DIETERS, 1975). Porém, o rendimento de xilitol não é muito elevado e o produto resultante é relativamente caro, em decorrência dos extensivos procedimentos de purificação das frações hemicelulósicas usadas como matérias-primas (MELAJA; HARMALAINEN, 1977).

Algumas das vantagens para a utilização de catalisadores de níquel na hidrogenação de carboidratos estão relacionadas aos seus preços mais baixos, à facilidade de uso como suspensão no meio reacional e à sua boa eficiência (HERSKOWITZ, 1985). Porém, a formação de subprodutos e o acúmulo de impurezas orgânicas na superfície do catalisador desativa facilmente o mesmo, por causa do envenenamento dos sítios ativos e também da lixiviação do metal pelas mudanças que ocorrem na superfície metálica do níquel (MIKKOLA et al., 2003). Consequentemente, a atividade e a seletividade do catalisador diminuem consideravelmente.

Na área de catálise, a busca por uma combinação apropriada de metal e material de suporte em sistemas de catalisadores com menos sensibilidade à desativação tem sido constante. Para isso, os pesquisadores têm usado como sítios catalíticos vários tipos de metais de transição, especialmente metais nobres como ródio, rutênio, platina e paládio, em virtude da elevada reatividade e seletividade desses metais (SINGH; VANNICE, 2001). Por exemplo, catalisadores de rutênio suportados sobre carvão, óxidos ou zeólitas vêm sendo estudados para substituir o catalisador de níquel convencional na hidrogenação da xilose a xilitol (PHAM et al., 2016; HERNANDEZ-MEJIA et al., 2016; MISHRA et al., 2013; YADAV et al., 2012).

Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa têm procurado desenvolver novos tipos de suportes catalíticos. Os nanotubos de carbono (NTCs) são materiais com propriedades físicas e químicas únicas (POPOV, 2004; SCHNORR; SWAGER, 2011) que fornecem

excelentes suportes catalíticos (VILLA et al., 2010; TEDDY et al., 2011; ZHU et al., 2013).

Os nanotubos de carbono podem ser funcionalizados com muitas espécies químicas, incluindo catalisadores metálicos (KAROUSIS et al., 2010; SERP; CASTILLEJOS, 2010). Os compósitos metal/nanotubos de carbono (M/NTC) resultantes encontram aplicação na hidrogenação catalítica e em outros tipos de reações (JUNG et al., 2009; LI et al., 2008; PUSKÁS et al., 2012; ROSSI; MACHADO, 2009). Entre as vantagens da utilização de nanotubos de carbono como suporte catalítico, destacam-se:

- (1) São termicamente estáveis em meios oxidantes e redutores.
- (2) Exibem alta condutividade térmica, o que permite uma rápida homogeneização da temperatura em toda a estrutura do leito catalítico e evita a sinterização do catalisador em temperaturas mais elevadas.
- (3) Adsorvem as nanopartículas de metal, impedindo assim a mobilidade ou perda metálica do catalisador durante a reação.
- (4) Podem modificar a estrutura eletrônica da nanopartícula de metal (BANHART, 2009; GAO; ZHAO, 2010; ZHENG et al., 2010).

Os nanotubos de carbono e nanoestruturas de carbono como o grafeno podem ser combinados com nanopartículas e/ou materiais micrométricos para produzir compósitos híbridos e hierárquicos, eletrodos de carbono livres e materiais granulares nanoestruturados. Podem ser utilizados vários tipos de nanotubos de carbono e substratos micrométricos para preparar o referido tipo de composto híbrido, que pode ser submetido a diferentes tratamentos químicos e térmicos. As condições de crescimento dos nanotubos de carbono controlam a arquitetura da rede de nanotubos na superfície dos materiais (GU et al., 2010; TZENG et al., 2006; VEZIRI et al., 2008).

No presente estudo, foi avaliado se o compósito de nanotubos de carbono/carvão ativado (NTC-CA) tem potencial como suporte catalítico e se, quando dopado com paládio, o mesmo possui atividade catalítica apropriada para realizar a hidrogenação seletiva da D-xilose a xilitol.

Objetivo

Preparação de catalisadores nanoestruturados de carbono impregnados com paládio (Pd/NTC-CA) e avaliação de sua atividade catalítica na reação de hidrogenação da D-xilose a xilitol.

Parte experimental

Materiais

N-heptano e o surfactante Brij® 30 (polietilenoglicol-dodeciléter), adquiridos respectivamente da Sigma-Aldrich e da Acros Organics, foram utilizados para preparar os catalisadores. O carvão ativado (CA) foi fornecido pela Alpha Carbo Industrial (tamanho de partícula = 325 mesh). Todos os demais produtos químicos e solventes utilizados — D-xilose (99%), PdCl_2 , NaBH_4 , HCl e o catalisador comercial 5% Pd/C (código 75992) — foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Instrumentação

O teor de metal dos catalisadores foi determinado por absorção atômica em um espectrômetro Perkin Elmer Analyst 800. As análises dos produtos das reações foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), tendo sido utilizadas as seguintes especificações: (1) Coluna: Aminex HPX-87H — *Ion Exclusion Column* — marca Bio

Rad; (2) Fase Móvel: 5 mmol L⁻¹ de ácido sulfúrico em água Milli-Q; (3) Fluxo: 0,6 mL min⁻¹ (Pressão = 79 Kgf cm⁻²); (4) Bomba: Modelo LC 10 ADVP; (5) Detectores: Índice de refração (Modelo: RID-10A) e arranjo de diodo (Modelo: SPD-M10AVP) — 190 nm, 215 nm, 254 nm e 276 nm; (6) Loop de injeção de 20 µL; (7) Software: Class VP. A identificação dos produtos formados foi feita por comparação com o tempo de retenção de amostras padrão.

Preparação do compósito de NTC-CA

O compósito de nanotubos de carbono/carvão ativado (NTC-CA) nanoestruturado foi preparado por meio do crescimento da rede de NTC no substrato (CA), utilizando-se a deposição de vapor de etanol e os catalisadores de Mn/Co, que fornecem nanotubos de carbono com baixa concentração de defeitos (MONTORO et al., 2007). A concentração de nanotubos de carbono no compósito NTC-CA (40% em peso) foi determinada com o auxílio de uma balança analítica e de um espectrômetro de absorção atômica. Antes da impregnação com paládio, as amostras de NTC-CA foram tratadas com HCl concentrado para extrair parte dos catalisadores de Mn/Co utilizados no crescimento dos nanotubos de carbono sobre carvão ativado.

Preparação dos catalisadores de paládio suportados em NTC-CA

A incorporação de nanopartículas de paládio ao compósito NTC-CA foi realizada por microemulsão reversa de água em óleo e surfactante. Primeiramente, as microemulsões foram preparadas por adição de uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ (5,2 g) do precursor metálico (PdCl₂ em HCl 0,10 mol L⁻¹) a uma mistura de *n*-heptano (28,3 g) e Brij® 30 (10,0 g), sob agitação a 40 °C. A composição global da microemulsão preparada foi: H₂O 12%, Brij® 30 (polietilenoglicol-dodeciléter) 23% e *n*-heptano 65% (em massa). Para reduzir o sal de paládio, adicionou-se à emulsão uma solução aquosa de 2,00 mol L⁻¹ (5,2 g) de NaBH₄ e manteve-se a mistura sob agitação durante 30 minutos a 40 °C. Em seguida, adicionou-se uma quantidade apropriada

no compósito NTC-CA ao mesmo volume da microemulsão preparada acima e a mistura foi agitada durante 1 a 2 horas. O teor de paládio incorporado ao compósito NTC-CA foi modulado alterando o tempo de imersão do compósito na microemulsão de paládio, admitindo-se que toda a massa de metal na emulsão seria absorvida pelo suporte catalítico. Depois disso, a microemulsão foi quebrada pela adição de etanol. Os catalisadores de paládio resultantes foram filtrados por meio de membranas de PVDF de 0,22 μm (Merck-Millipore) e, em seguida, foram lavados com porções de etanol e água para garantir a remoção do surfactante e dos íons presentes no meio. Após esses procedimentos, os catalisadores foram secados durante 24 horas em estufa à temperatura de 100 °C (RIBEIRO et al., 2015).

Para a determinação do teor de metais contidos no suporte de NTC-CA, primeiramente realizou-se a digestão de uma amostra do suporte e de cada catalisador (20 mg) com ácido clorídrico concentrado, deixando sob refluxo por 30 minutos. A solução obtida foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 10 mL. Uma amostra de cada catalisador foi analisada por espectrometria de absorção atômica.

Hidrogenação catalítica da D-xilose a xilitol

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator de aço inox de 100 mL, munido de agitação magnética, sob 500 psi (34 atm) de pressão de hidrogênio mantida constante. A temperatura do meio reacional foi controlada com o auxílio de um banho de óleo de silicone. Em cada ensaio, foram utilizados 50 mg de D-xilose em meio aquoso (6 mL de água destilada) e uma proporção de 10% em massa de catalisador. Após determinado tempo de reação, o banho de óleo foi retirado, o reator foi resfriado à temperatura ambiente, o hidrogênio foi purgado e a mistura reacional foi filtrada em papel de filtro, coletando-se o filtrado em balão volumétrico de 10 mL, o qual teve o seu volume completado com água destilada. Desse volume final, retirou-se uma alíquota para análise por HPLC, a fim de determinar a conversão de D-xilose e a seletividade da reação na formação do xilitol, as quais foram calculadas de acordo com as seguintes expressões:

$$\text{Xilose}_{\text{Conv}} (\%) = \left(1 - \frac{\text{mol de xilose em determinado tempo}}{\text{mol inicial de xilose}} \right) \times 100$$

$$\text{Xilitol}_{\text{Select}} (\%) = \left(\frac{\text{mol de xilitol}}{\text{mol de todos os produtos formados}} \right) \times 100$$

Os primeiros ensaios de hidrogenação da D-xilose foram realizados utilizando um catalisador comercial de 5% Pd/C (código 75992 da Sigma-Aldrich). Nos ensaios realizados, avaliou-se a influência da temperatura de reação (90 °C, 110 °C e 150 °C), mantendo-se constante o tempo de reação (3 horas), as concentrações do substrato (50 mg) e do catalisador (5 mg) e a pressão de hidrogênio (500 psi).

Os ensaios seguintes da reação de hidrogenação da D-xilose utilizando o catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA, preparado conforme descrito, mantiveram as mesmas condições reacionais mostradas anteriormente.

Discussão dos Resultados

Determinação do teor de metais nos catalisadores suportados em NTC-CA

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração dos metais presentes nos catalisadores preparados conforme descrito na parte experimental.

Amostra	Concentração (% em massa)		
	Pd	Co	Mn
NTC-CA	0	9,4	8,2
2,5% Pd/NTC-CA	1,6	5,8	5,0
5% Pd/NTC-CA	4,9	6,5	5,6

Como pôde ser observado na Tabela 1, as concentrações dos metais residuais (Co e Mn) derivados da síntese dos NTC (conforme descrito na parte experimental), continuaram elevadas nas amostras dos catalisadores preparados conforme o método descrito anteriormente.

Observou-se também que, apesar de haver ocorrido a impregnação pelo Pd no suporte de NTC-CA, houve um decréscimo da concentração obtida em relação à concentração desejada para o catalisador de 2,5% Pd/NTC-CA. Supôs-se que a perda das nanopartículas de Pd ocorreu durante a etapa de lavagem do catalisador, a qual foi realizada de maneira mais demorada, com um período de decantação de aproximadamente 4 horas. Isso indica que o método de impregnação utilizado, apesar de possibilitar a deposição do metal sobre o suporte heterogêneo, precisa ser aprimorado para evitar a perda das nanopartículas metálicas.

Após a realização de alguns ensaios, verificou-se que a melhor maneira para preparar esses catalisadores consistiu em modificar ligeiramente a etapa de lavagem. O material obtido foi, então, lavado com etanol por 5 vezes. Em todas as etapas, a agitação magnética utilizada não foi vigorosa. Após cada etapa de lavagem, o catalisador foi deixado em decantação por um período de aproximadamente 8 horas. Após essa modificação, verificou-se que a concentração de Pd encontrada no catalisador de 5% Pd/NTC-CA estava conforme o esperado, evidenciando a necessidade de se realizar as lavagens com extremo cuidado a fim de minimizar a perda das nanopartículas metálicas.

A caracterização microscópica desses catalisadores também foi feita por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As imagens obtidas (não mostradas neste trabalho) permitiram observar que a deposição das nanopartículas de Pd ocorreu nas paredes dos NTC, além da formação de um grande aglomerado na extremidade dos nanotubos, constituídos pelos metais Mn e Co, que foram utilizados como catalisadores no crescimento dos nanotubos de carbono sobre carvão ativado.

Atividade catalítica dos catalisadores de paládio

Reação utilizando catalisador comercial de 5% Pd/C

Na Tabela 2, são apresentados os resultados obtidos na reação de hidrogenação da D-xilose utilizando o catalisador comercial 5% Pd/C, variando a temperatura da reação.

Tabela 2. Reação de hidrogenação da D-xilose com catalisador comercial 5% Pd/C.

Temperatura (°C)	Conversão de D-xilose (%)	Seletividade em xilitol (%)
90	51	16
110	69	26
150	81	44

Pelos resultados obtidos, observou-se que, quando se utilizou o catalisador comercial 5% Pd/C, a conversão de D-xilose e a seletividade em xilitol aumentaram com o incremento da temperatura de reação. A máxima conversão de D-xilose (81%) foi obtida à temperatura de 150 °C, com 44% de seletividade para a formação de xilitol.

Reação com o catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA

Inicialmente, o suporte catalítico de NTC-CA sem as nanopartículas de Pd foi testado separadamente na reação de hidrogenação da D-xilose, em duas temperaturas diferentes, 90 °C e 150 °C, não sendo observada nenhuma conversão da D-xilose em produto hidrogenado. Assim, foi possível afirmar que o produto obtido nesses ensaios de hidrogenação foi produzido exclusivamente em virtude da ação das nanopartículas de Pd.

Os resultados obtidos com esse catalisador são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Reação de hidrogenação da D-xilose com catalisador 4,9% Pd/NTC-CA.

Temperatura (°C)	Conversão de D-xilose (%)	Seletividade em xilitol (%)
90	20	13
110	60	21
150	80	85

Os resultados obtidos indicam que o catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA segue a mesma tendência de aumento da conversão e da seletividade com o aumento da temperatura observada anteriormente; porém, os valores obtidos com esse catalisador foram superiores aos valores do catalisador comercial. A máxima conversão de D-xilose (80%) foi obtida na temperatura de 150 °C, com 85% de seletividade para a formação de xilitol. Enquanto o valor da conversão de D-xilose com o catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA foi da mesma ordem de grandeza que o catalisador comercial, a seletividade desse catalisador foi quase o dobro do catalisador comercial, apesar de ambos conterem basicamente as mesmas concentrações de paládio. Esses resultados refletem como as propriedades dos nanotubos de carbono utilizados podem modificar positivamente tanto a atividade como a seletividade dos catalisadores.

Os melhores resultados obtidos em temperaturas mais elevadas podem ser explicados pelo efeito da melhor adsorção de hidrogênio aos sítios ativos do catalisador. O aumento da conversão de D-xilose a xilitol com o aumento da temperatura, observado neste trabalho com os catalisadores de Pd/C e Pd/NTC-CA, já havia sido descrito anteriormente (WISNIAK et al., 1974) com o uso de um catalisador de níquel Raney. Foi observado naquele trabalho anterior que, nos ensaios de hidrogenação realizados a 80 °C, o hidrogênio foi menos adsorvido ao catalisador de níquel Raney quando comparado aos ensaios realizados a 125 °C. Isso ocorre em decorrência da forte adsorção do xilitol sobre a superfície do catalisador de níquel Raney, que obstrui os poros do catalisador e, conseqüentemente, leva a menores conversões

de xilose em xilitol, o que não ocorre nas reações realizadas a temperaturas mais elevadas.

A grande diferença de seletividade entre os catalisadores de Pd/C e Pd/NTC-CA ocorre por causa de vários fatores: (i) a existência de uma interação metal-suporte peculiar entre as nanopartículas de Pd e a superfície dos NTC, ou seja, a modificação eletrônica que ocorre por meio da transferência de elétrons entre o metal e o suporte modifica a adsorção e a seletividade dos produtos; (ii) a concentração de grupos oxigenados nos suportes catalíticos — que é baixa na superfície dos NTC e elevada na superfície do carvão — pode afetar significativamente a seletividade catalítica do catalisador modificando o modo de adsorção do reagente; (iii) a grande quantidade de microporosidade no suporte de carvão (que é ausente no NTC) pode induzir a readsorção e provocar reações consecutivas indesejáveis. Assim, a presença de microporos no suporte catalítico pode aumentar artificialmente o tempo de residência dos reagentes e dos produtos e, conseqüentemente, modificar as suas propriedades de adsorção e alterar o caminho natural da reação de hidrogenação (RIBEIRO et al., 2015).

Efeito da quantidade de paládio impregnada no catalisador de NTC-CA

Alguns ensaios posteriores de hidrogenação da D-xilose foram realizados utilizando o catalisador de 1,6% Pd/NTC-CA, também preparado conforme descrito na parte experimental, mas usando diferente processo de lavagem, conforme discutido anteriormente. Foram mantidas as mesmas condições reacionais mostradas na determinação do teor de metais nos catalisadores suportados em NTC-CA. Os resultados obtidos com esse catalisador são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Reação de hidrogenação da D-xilose com catalisador 1,6% Pd/NTC-CA.

Temperatura (°C)	Conversão de D-xilose (%)	Seletividade em xilitol (%)
90	15	10
110	25	16
150	37	35

Os resultados obtidos indicaram que o catalisador de 1,6% Pd/NTC-CA, apesar de seguir a mesma tendência de aumento da conversão e da seletividade com o aumento da temperatura da reação, é bem menos ativo que o catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA, tendo apresentado uma conversão máxima de D-xilose de apenas 37% à temperatura de 150 °C, com a seletividade para a formação do xilitol não ultrapassando 35%. Apesar de esses últimos resultados serem coerentes com o baixo teor de Pd nesse catalisador, que é bem menor que os catalisadores testados anteriormente, é possível que as nanopartículas de Pd não tenham sido bem impregnadas no suporte de NTC/CA e que a possível perda de metal desse suporte, tanto nas etapas de lavagem do catalisador como durante a reação de hidrogenação, também tenham provocado a reduzida atividade do catalisador de 1,6% Pd/NTC-CA.

Isso realça ainda mais a importância de compreender melhor os processos físico-químicos que ocorrem nas várias fases de preparação do catalisador, pois o desempenho final deste frequentemente depende do tipo de estruturas intermediárias formadas durante a sua preparação.

Apesar de ainda não ter sido finalizado, este estudo mostrou um comportamento positivo dos catalisadores de Pd suportados no compósito de nanotubos de carbono/carvão ativado (Pd/NTC-CA). Porém, para entender melhor o comportamento das partículas metálicas e do suporte catalítico, será importante realizar ensaios de reciclagem do catalisador sob diferentes condições de temperaturas e pressões

de hidrogênio, a fim de determinar as diferenças estruturais que o catalisador sofre nas várias condições experimentais empregadas.

Influência de outros parâmetros na reação de hidrogenação da D-xilose

Dados da literatura indicam que o aumento da temperatura do meio reacional acima de 150 °C pode provocar a clivagem da cadeia de carbono, a exemplo do que ocorre na transformação térmica da glicose a etilenoglicol e glicerol (VAN; VLUGTER, 2007).

O uso de um sistema de agitação eficiente é muito importante para manter em contato íntimo o meio reacional trifásico das reações de hidrogenação, evitando, assim, problemas de transferência de massa e de calor durante a reação (CYBULSKI et al., 2010). O aumento adicional da pressão de hidrogênio para além de 500 psi ou 600 psi (34-40 atm) não exerce nenhuma influência na produção de xilitol. Porém, a presença de pequenas quantidades de oxigênio do ar na atmosfera do reator sob pressão pode provocar a oxidação da xilose e a formação de pequenas quantidades de ácido xilônico (SHARMA, 2014).

Conclusões

O compósito de nanotubos de carbono-carvão ativado (NTC-CA) se mostrou um suporte catalítico adequado que pode ser impregnado com partículas de paládio utilizando uma microemulsão de Pd. Um lote de catalisador de 4,9% Pd/NTC-CA, preparado por esse método, exibiu uma adequada atividade catalítica para a hidrogenação seletiva da D-xilose, convertendo a maioria do substrato (80%) em 3 horas de reação a 150 °C, para produzir xilitol com boa seletividade (85%). Esses resultados foram superiores aos obtidos com um catalisador comercial de 5% de Pd/C, indicando um futuro promissor para os catalisadores de Pd/NTC-CA, que poderão substituir futuramente os

catalisadores utilizados industrialmente para promover a hidrogenação da D-xilose a xilitol.

Agradecimentos

Ao Sistema Embrapa de Gestão, processo de número 02.12.01.003.00.00 (Projeto C5-AGREGA) e ao Programa PIBITI-USP-CNPq pelas bolsas concedidas.

Referências

AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; REQUIES, J.; GUEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L. Furfural production from xylose + glucose feedings and simultaneous N₂-stripping. **Green Chemistry**, Cambs, v. 14, n. 11, p. 3132-3140, 2012.

BANHART, F. Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials. **Nanoscale**, Cambs, v. 1, n. 2, p. 201-213, 2009.

BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M.; ZAROR, C. Z. Xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluents over Ru/C catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Malden, v. 80, n. 2, p. 230-233, 2005.

CAVANI, F.; ALBONETTI, S.; BASILE, F.; GANDINI, A. (Ed.). **Chemicals and fuels from bio-based building blocks**. Weinheim: Wiley, 2016.

CLARK, J.; DESWARTE, F. (Ed.). **Introduction to chemicals from biomass**. Weinheim: Wiley, 2008.

CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. A.; STANKIEWICZ, A. (Ed.). **Novel concepts in catalysis and chemical reactors: improving the efficiency for the future**. Weinheim: Wiley, 2010.

DIETERS, W. **Xylitol production from D-xylose**. Swiss Patent 560,175; 1975.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, Cambs, v. 41, n. 4, p. 1538-1558, 2012.

GAO, H.; ZHAO, J. First-principles study of Ru atoms and clusters adsorbed outside and inside carbon nanotubes. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 132, n. 23, artigo 234704, 2010.

GEBOERS, J.; VAN DE VYVER, S.; CARPENTIER, K.; JACOBS, P.; SELS, B. Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid. **Chemical Communications**, Cambs, v. 47, n. 19, p. 5590-5592, 2011.

GU, J. Y.; LI, K. X.; WANG, J.; HE, H. W. Control growth of carbon nanofibers on Ni/activated carbon in a fluidized bed reactor. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 131, n. 1-3, p. 393-400, 2010.

HERNANDEZ-MEJIA, C.; GNANAKUMAR, E. S.; OLIVOS-SUAREZ, A.; GASCON, J.; GREER, H. F.; ZHOU, W.; ROTHENBERG, G.; SHIJU, N. R. Ru/TiO₂-catalysed hydrogenation of xylose; the role of the crystal structure of the support. **Catalysis Science & Technology**, Cambs, v. 6, n. 2, p. 577-582, 2016.

HERSKOWITZ, H. Modelling of a trickle-bed reactor - the hydrogenation of xylose to xylitol. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 40, n. 7, p. 1309-1311, 1985.

JUNG, A.; JESS, A.; SCHUBERT, T.; SCHÜTZ, W. Performance of carbon nanomaterial (nanotubes and nanofibres) supported platinum and palladium catalysts for the hydrogenation of cinnamaldehyde and of 1-octyne. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 362, n. 1-2, p. 95-105, 2009.

KAROUSIS, N.; TAGMATARCHIS, N.; TISIS, D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 110, n. 9, p. 5366-5397, 2010.

LI, Y.; LI, Z. G.; ZHOU, R. X. Bimetallic Pt-Co catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol: preparation and characterization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, n. 1, p. 140-146, 2008.

MELAJA, A. J.; HARMALAINEN, L. **Process for making xylitol**. US 4008285 A. 18 jun. 1975.

MIKKOLA, J. P.; SALMI, T. Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic treatment. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 64, n. 3-4, p. 271-277, 2001.

MIKKOLA, J. P.; SALMI, T.; VILLELA, A.; VAINIO, H.; MÄKI-ARVELA, P.; KALANTAR, A.; OLLONQVIST, T.; VÄYRYNEN, J.; SJÖHOLM, R. Hydrogenation of xylose to xylitol on sponge nickel catalyst – a study of the process and catalyst deactivation kinetics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 263-271, 2003.

MISHRA, D. K.; DABBAWALA, A. A.; HWANG, J. S. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 376, p. 63-70, 2013.

MONTORO, L. A.; CORIO, P.; ROSOLEN, J. M. A comparative study of alcohols and ketones as precursor in multi-walled carbon nanotube growth. **Carbon**, Oxford, v. 45, n. 6, p. 1234-1241, 2007.

PALKOVITS, R.; TAJVIDI, K.; RUPPERT, A.; PROCELEWSKA, J. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols. **Chemical Communications**, Cambs, v. 47, n. 1, p. 576-578, 2011.

PARAJÓ, J. C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 65, n. 3, p. 191-201, 1998.

PHAM, T. N.; SAMIKANNU, A.; RAUTIO, A. R.; JUHASZ, K. L.; KONYA, Z.; WÄRNA, J.; KORDAS, K.; MIKKOLA, J. P. Catalytic hydrogenation of D-xylose over Ru decorated carbon foam catalyst in a SpinChem® rotating bed reactor. **Topics in Catalysis**, New York, v. 59, n. 13-14, p. 1165-1177, 2016.

POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering Reports**, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004.

PUSKÁS, R.; SÁPI, A.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z. Comparison of nanoscaled palladium catalysts supported on various carbon allotropes. **Topics in Catalysis**, New York, v. 55, n. 11-13, p. 865-872, 2012.

RAFIQL, I. S. M.; SAKINAH, A. M. M. Process for the production of xylitol: a review. **Food Reviews International**, Philadelphia, v. 29, n. 2, p. 127-156, 2013.

RIBEIRO, P. H. Z.; MATSUBARA, E. Y.; ROSOLEN, J. M.; DONATE, P. M.; GUNNELLA, R. Palladium decoration of hybrid carbon nanotubes/charcoal composite and its catalytic behavior in the hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 410, p. 34-40, 2015.

ROSSI, L. M.; MACHADO, G. Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 298, n. 1-2, p. 69-73, 2009.

SCHNORR, J. M.; SWAGER, T. M. Emerging applications of carbon nanotubes. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 23, n. 3, p. 646-657, 2011.

SERP, P.; CASTILLEJOS, E. Catalysis in carbon nanotubes. **Chemcatchem**, Weinheim, v. 2, n. 1, p. 41-47, 2010.

SHARMA, A. Production of xylitol by catalytic hydrogenation of xylose. **The Pharma Innovation**, New Delhi, v. 2, n. 12, p. 1-6, 2014.

SINGH, U. K.; VANNICE, M. A. Liquid-phase citral hydrogenation over SiO₂-supported group VIII metals. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 199, n. 1, p. 73-84, 2001.

TEDDY, J.; FALQUI, A.; CORRIAS, A.; CARTA, D.; LECANTE, P.; GERBER, I.; SERP, P. Influence of particles alloying on the performances of Pt-Ru/CNT catalysts for selective hydrogenation. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 278, n. 1, p. 59-70, 2011.

TZENG, S. S.; HUNG, K. H.; KO, T. H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. **Carbon**, Oxford, v. 44, n. 5, p. 859-865, 2006.

VAN, L. G.; VLUGTER, J. C. Catalytic hydrogenolysis of saccharides. II. Formation of glycerol. **Journal of Applied Chemistry**, London, v. 19, n. 2, p. 43-45, 2007.

VAN GORP, K.; BOERMAN, E.; CAVENAGHI, C. V.; BERBEN, P. H. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 52, n. 2-3, p. 349-361, 1999.

VEZIRI, C. M.; PILATOS, G.; KARANIKOLOS, G. N.; LABROPOULOS, A.; KORDATOS, K.; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V.; KANELLOPOULOS, N. K. Growth and optimization of carbon nanotubes in activated carbon by catalytic chemical vapor deposition. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 110, n. 1, p. 41-50, 2008.

VILLA, A.; WANG, D.; DIMITRATOS, N.; SU, D.; TREVISAN, V.; PRATI, L. Pd on carbon nanotubes for liquid phase alcohol oxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 150, n. 1-2, p. 8-15, 2010.

WERPY, T.; PETERSEN, G. (Ed.). **Top value added chemicals from biomass, in: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, v. I, U.S.D. Energy**. Oak Ridge: U.S. Department of Energy, 2004. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>>. Acesso: fev. 2017.

WISNIAK, J.; HERSHKOWITZ, M.; LEIBOWITZ, R.; STEIN, S. Hydrogenation of xylose to xylitol. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, Washington, DC, v. 13, n. 1, p. 75-79, 1974.

YADAV, M.; MISHRA, D. K.; HWANG, J. S. Catalytic hydrogenation of xylose to xylitol using ruthenium catalyst on NiO modified TiO₂ support. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 425, p. 110-116, 2012.

YAMAGUCHI, A.; HIYOSHI, N.; SATO, O.; SHIRAI, M. Sorbitol dehydration in high temperature liquid water. **Green Chemistry**, Cambs, v. 13, n. 4, p. 873-881, 2011.

ZHENG, W.; ZHANG, J.; ZHU, B.; BLUME, R.; ZHANG, Y.; SCHLICHTE, K.; SCHLÖGL, R.; SCHÜTH, F.; SU, D. S. Structure-function correlations for Ru/CNT in the catalytic decomposition of ammonia. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 3, n. 2, p. 226-230, 2010.

ZHU, J.; HOLMEN, A.; CHEN, D. Carbon nanomaterials in catalysis: Proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences. **Chemcatchem**, Weinheim, v. 5, n. 2, p. 378-401, 2013.



MINISTÉRIO DA
**AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO**



CGPE 13740